气体状态方程的发展及应用

（方源 成楚旸 陈其伟 张少斐 北京大学化学与分子工程学院 100871）

摘要：气体状态方程是描述宏观气体 p-v-t 行为的解析式方程，在科学研究及工业生产方面发挥着重要的作用。本文通过对气体状态方程历史的回顾与各种气体状态方程的分析和评价，给出了判断气体方程如何应用之标准，并对气体状态方程的研究应用方向作出了判断。

关键词：气体状态方程 历史 应用 判断标准

1.气体状态方程的历史

文艺复兴后期，科学界开始其启蒙思想运动。化学方面，这一运动以气体问题研究为主。当时的人们并不清楚气体的微观构成，但对于气体宏观行为的研究从此进行了几个世纪。1662 年，英物理学家 Robert Boyle 根据实验结果提出 Boyle 定律。18 世纪，法国物理学家 Amontons Grillaume 和 Jacques Alexandre Cesar Charles 均先后发现：一定质量的气体，在保持压强不变的情况下，温度每升高（或降低）1℃，增加（或减小）的体积等于它在 0℃时体积的 1/273 。1800 年左右，法国另一位化学家 Gay-Lussac 经多种气体的实验，最终确立了这一关系，后世称之为 Gay-Lussac 定律。19 世纪中期，法国科学家 Clapeyron 综合 Boyle 定律与 Charles- Gay-Lussac 定律，把描述气体状态的三个参量归并于一个方程，即 PV/T= C（恒量）。后于 1874 年经 Менделе́ев 推广，人们开始普遍使用现行理想气体状态方程：

$$\mathbf{PV = nRT}$$

为了解释这些从实验里总结出的经验规律,Boyle 曾提出两种微粒模型：第一种模型认为气体粒子相互挤在一起，他们每一个都具有弹性；第二种模型认为气体粒子并非挤在一起，而是处于剧烈运动之中。Daniel Bernoulli 于 1738 年给上述第二种模型一个更精确的说明，并由此提出了气体压强的碰撞理论，很好地解释了 Boyle 定律。但这一理论在当时并未获得应有的重视。约 100 年后，一位英国杂志编辑赫拉派斯独立地提出 Bernoulli 曾提出过的气体理论。1848 年，Joule 在赫拉派斯的工作基础上，测量了许多气体的分子速度，在他的推动下，这一理论获得了越来越多人的关注，是为气体分子运动论之先驱。此后不久，Rudolf Clausius 引入统计概念，精确解释了 Boyle 定律与 Gay-Lussac 定律。伴随着众多气体定律与气体模型的提出，人们对气体的研究进一步发展，分子运动论越来越成熟。它基于从分子微观运动出发，运用统计力学研究气体的方法。根据这个理论理想，气体状态方程得到了很好的解释。

此外，人们根据这一理论的研究方法，开始尝试对实际气体进行描述。于是，众多的实际气体状态方程被提出。其中最早的为 1873 年提出的范德瓦尔斯方程式(Van der Waals Equation of State)。二十世纪上半叶，量子力学与统计力学的飞速发展又为纯理论性的气体状态方程——维里方程的产生与成熟提供了可能。与此同时，为提高状态方程结果的精确度，人们不断引入经验参数，最著名参数方程的是 1928 年提出的 Beattie-Bridge man 方程式与 1

949 年 Redich 与 Kwong 提出的 Redich-Kwong 方程式。时至今日，在此领域中已经有 100 多种各式各样的气体方程，它们在理论研究与实际应用中都发挥着重要作用。但目前，没有任何一个状态方程能够满足所有的工程分析。为了更好地发展与应用这些状态方程，有必要对其在各种情况下的优缺点进行讨论。

2．气体状态方程的判断标准

气体状态方程是用解析式来表示气体状态函数 P-V-T 之关系的式子，因此在实际应用中对气体状态方程的要求主要有以下几点：

（1）方程包含的物理量与参数不能太多，计算不能太繁琐，最好不要解高次方程。虽然计算机的出现大大简化了人工运算，但物理量与参数太多会带来测量上的麻烦。

（2）在一定的压力与温度下，方程计算结果与实验值要尽可能的吻合，即状态方程的精度要高。

（3）在尽可能广泛的压力与温度条件下（甚至包括气液两相以及临界区域），方程的计算结果与实验值吻合较好。同时，方程应该对所有或者大多数种类的气体通用（方程内包含尽量少的物性常数）。

（4）方程具有明确的理论意义，即能与与量子力学与统计热力学建立联系并且其中的参数是有明确意义的。

要求一个方程同时满足运算简单，精确度高，普适性好，具有强有力理论依据这以上四个条件是很困难的。甚至有些条件之间有着本质上的冲突。但是它们可以作为气体状态方程在实际应用中的判断标准。因此，我们将在下面的论述中，将根据以上四种标准来对气体状态方程进行讨论。

3.对理想气体状态方程的讨论

理想气体状态方程是最早的气体状态方程，它基于理想气体的两点假设：

1.分子间没有作用力。故压强的产生完全是分子动能的结果，不考虑分子势能。

2.分子没有大小。故气体的体积由气体分子之间的平均距离决定，气体可以被完全压缩。

由于理想气体状态方程中仅包含四个最基本的物理量以及一个与气体种类无关的常数 R，方程形式非常简单，计算极易。但由本身的理论假设所致，在气体低压、高温，即接近理想气体假设时较为精确。对易液化的气体使用范围较窄，对难液化的气体使用范围较宽（难液化的气体分子间作用力较小，较接近理想气体）。所以使用时对压力与温度的范围要求较高。同时，该状态方程中不包含任何物性常数，因此对于各种气体统一适用。

理想气体状态方程是建立在理想气体的物理模型上的状态方程，可以通过统计热力学的方法推导出来，所以它有明确的理论意义。在实际使用中，粗略估算时应用很广泛；在工业

生产中由于环境条件极端而不适宜。

另外，热力学的一些常用公式推导过程中都用了理想气体状态方程。如：

可逆膨胀功的计算：

$$w = \int PdV = \int \frac{nRT}{P} dP = nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$

克拉贝龙方程：

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T \Delta V}$$

将 $\Delta V = \frac{nRT}{P}$ 代入后积分，得双克方程：

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{\Delta H}{R} (\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2})$$

气体因为重力而引起的压强差为

dP=ρgdh，ρ＝nM/V，V＝nRT/P，代入后可得等温条件下大气压随高度的分布式：

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = \frac{Mg(h_2 - h_1)}{RT}$$

用理想气体状态方程推导出的公式一般简单易用。

4.对实际气体状态方程的讨论

在对实际气体状态方程进行讨论之前，有必要先分析实际气体的行为。实验证实：低密度的气体之 P-V-T 行为十分符合假设中的理想气体方程。但在较高密度上,气体的 P-V-T 的行为关系实质脱离理想气体状态方程。所以,对于实际气体而言,理想气体状态方程都为近似方程。在低密度时很好，高密度则不好。这样便产生了两个问题：其一，在什么密度范围内，理想气体状态方程维持精确？其二，如何定量判断在已知的 P 与 T 条件下,实际气体与理想气体行为的差异性？

为解决此问题,我们引入了压缩性因素(compressibility factor)或压缩因子概念.其定义为:

$$Z = \frac{P\tilde{V}}{RT}$$

对上式，理想气体的 Z=1。我们以 Z 与 1 的差异来量化实际气体与理想气体状态方程的差异。为了更好定量,我们将温度除以物质的临界温度,结果记作对比温度 T_r。压力除以临界压力，结果记作对比压力 P_r。这样各种气体关于 T_r 下 Z 与 P_r 的曲线在定量上有极其精确的拟合。此图称为一般化压缩因子图表(图 1)。

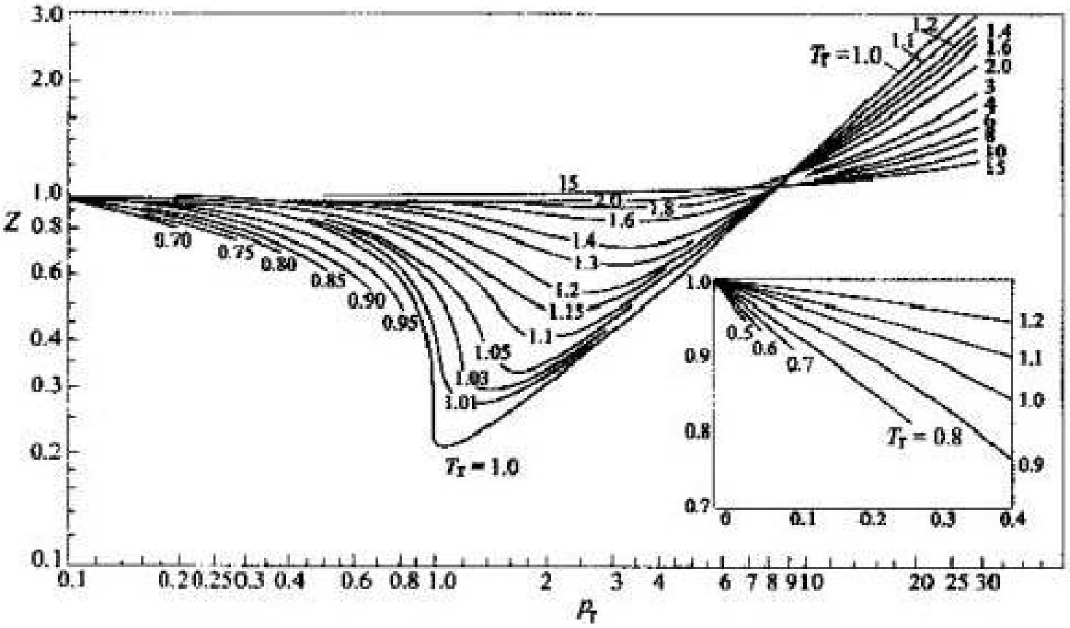

图 1　一般化压缩因子图

由图 1 我们看出：压力非常低($<<P_c$)时,理想气体状态方程可拟合得很精确而不受温度影响；在高温时($>2T_c$)，其理想气体模式可假设与压力四或五倍 P_c 一样精确；当温度低于 $2T_c$ 且压力不十分低时,与理想气体行为相差极大。

导致一般化压缩图表的各种纯质的行为有时被称对应状态定则(The rule of Corresponding States)表示为

$$V_r = f(P_r,\ T_r)$$

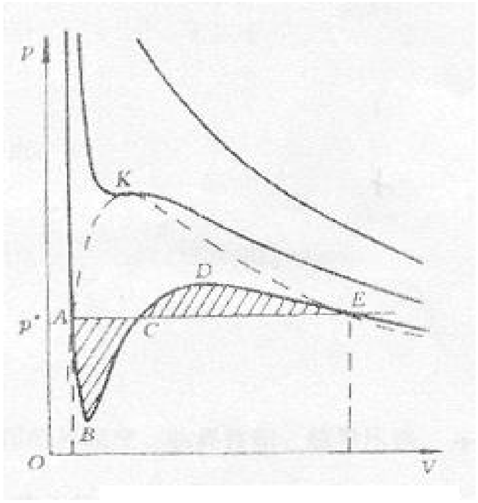

图 2　临界点附近等温线图

所以，对于任何纯质气体,其 V_r, P_r 与 T_r 存在单一的函数关系。

对于实际气体中低密度区的行为,观察一般化压缩图表的低压区可知,其等温线大致为直线。其斜率变化关系为: T_r 增大，斜率增大，直到 T_r 约为 5 时,斜率增至最大值；且温度升高时,斜率向 Z=1 之直线下降。

气体一般化行为之另一重点为临界点附近等温线的行为。在 P-V 图中,可发现只有临界等温线在临界点处通过水平反曲点，即拐点(图 2)。此表示在 T_c, P_c 处

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{T_c} = 0 \quad ; \quad \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{T_c} = 0$$

气体的这一特点常用于限制许多状态方程式。

总而言之，现在大部分实际气体状态方程,只能在低于临界密度下方能保持精确(极少方程在到达 2.5T_c 时仍然能保持精确)。超临界流体的研究自成理论。所以，现有的状态方程都是在流体处于低、中密度下使用的。其次，我们可以用压缩因子来表示实际气体状态方程（如维里方程）。

关于状态方程的类别，大致分为三种，即一般化状态方程（半经验半理论方程），理论状态方程及经验状态方程。接下来我们将举出气体状态方程三类中的几种典型。

A．一般化状态方程（半经验半理论方程）

1.范德瓦尔斯方程式(Van der Waals Equation of State)

范德瓦尔斯方程式在教材中形式为

$$(P+\frac{an^2}{V^2})(V-nb)=nRT$$

一般表示为 $P=\frac{RT}{\tilde{V}-b}-\frac{a}{\tilde{V}^2}$

b 用以修正分子体积项,$\frac{a}{\tilde{V}^2}$ 用以修正分子间作用力项,由上文讨论的临界点附近等温线行为,可知(具体求解过程略)：

$$V_c=3b;\qquad a=\frac{27R^2T_c^2}{64P_c};\qquad b=\frac{RT_c}{8P_c}$$

故 Van der Waals 在临界点处压缩性因素

Z=3/8

Van der Waals 有两个物性常数，且形式比维里方程简单，是有限项的，而维里方程从理论上说是无限项的。Van der Waals 方程运用范围很窄,在压力高于几个 MPa 后误差相当大。但它的精度高于理想气体方程与维里方程，是第一个有理论依据的实际气体状态方程。该方程虽然含有物性常数，但都较易测定，方程的普遍化程度一般。

范德华方程是一个半经验半理论的方程。基于理想气体与实际气体的两点差别——分子间作用力与分子自身体积对方程进行修正。分子间的引力产生气体内聚力，使实际压力偏小。内压力与分子间力成正比，与单位面积上碰撞的分子数成正比，而上述两项都与摩尔体积成反比，所以压力修正项为 a/V^2_m。分子体积修正项所修正的实际上是分子的短程斥力。因分子斥力的作用，每个分子所占据的体积要大于它的实际大小，理论上可证明，对于直径为 d 的球形分子，范德华常数 $b=4N_A(\pi d^3/6)$。

虽然范德华方程式是半经验半理论方程，但它指出了理想气体与实际气体的主要区别，且范德华常数有明确的物理意义，故有较高的理论价值。

在实际中，范德华常数测定较容易，计算结果精确可靠，应用广泛。

2. Redich-Kwong 方程式

Redich-Kwong 方程式的形式如下：

$$P = \frac{RT}{\tilde{V} - b} - \frac{a}{\tilde{V}(\tilde{V} + b)T^{1/2}}$$

其中 $a = 0.4278\frac{R^2 T_c^{5/2}}{P_c}$ ， $b = 0.08664\frac{RT_c}{P_c}$

此式有很多修正公式,其中比较成功的是 G.索阿韦于 1972 年提出的，简称为 SRK 方程,其形式与 RK 方程相同，只是其中 $\frac{a}{T^{1/2}}$ 代之以

$$0.42748\frac{R^2 T_c^2}{P_c}[1 + (1 - \sqrt{\frac{T}{T_c}})(0.480 + 1.574\omega - 0.176\omega^2)]^2$$

式中 ω 为偏心因子。

SRK 方程比较简单，准确度提高，能兼用于非极性系统的气液两相。用于气液平衡计算以及焓差计算，效果也较好。1979 年，索阿韦又对 SRK 方程进行了改进。改进后的方程可用于极性和非极性物质。

Redich-Kwong 方程式可以称作最成功的双参数状态方程。它的计算形式比较简单，与 van der walls 方程相似。而且该方程一般用于非极性气体，在几百大气压下仍很精确。但方程本身的形式很简单,故不能期望其有足够精确之结果。又由于它含有一些物性常数，故其普遍化程度一般。

Redich-Kwong 方程式是半经验半理论方程，其理论依据与 Van der Waals 方程理论依据相似。并且在引力上作了两个重要修正：V^2_m 变成 $V_m(V_m+b)$，a 变成 $a/T^{0.5}$，使之更接近实际情况。

在实际应用中，Redich-Kwong 方程式可以在远离理想气体状态下计算非极性气体的状态，常用于工程计算，并且在混合物的计算与相平衡关系中近似相当好。但是，对极性气体计算精度较差。

B．理论方程

3.维里方程式

对于 P-V-T 之行为研究,我们可以从理论出发.通过动力原理(kinetic theory)和统计热力学给出一个状态方程式：

$$Z = \frac{P\tilde{V}}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{\tilde{V}} + \frac{C(T)}{\tilde{V}^2} + \frac{D(T)}{\tilde{V}^3} + \ldots$$

其中,B(T),C(T),D(T)为根据温度来决定的系数,为维里方程系数(viral)。

维里方程有多项的维里系数，实验测定值不多，因此它的计算十分麻烦。

在维里方程中,B(T)被称为第二维里系数,它可视为气体非理想性之第一阶修正项,颇为重要。因为维里方程是中,低密度下严格成立的流体状态方程,推导过程十分严格，所以它的维里展开在这里不能详细介绍。只给出维里展开后,B(T)的表达式：

$$B_2(T) = -\frac{1}{2}\int\{\exp[\beta\varepsilon_p(r)]-1\}dr$$

其中 β=-1/(kT) ；ε_p=(r)为分子间相互作用势函数，r 为分子间距。这在化学工程中常常用到。

当 $B_2(T)=0$ 时，T 为 Boyle 温度，系统中分子吸引与排斥大致抵消，流体接近理想气体。由计算可知，在低密度下，级数是收敛的；高密度下，级数解是发散的，不能描述气液相平衡中高密度(液相)部分。故维里方程局限性根源来自热力学极限。所以该方程的精确度不高，主要应用于压力不高的情况下。

维里方程的一个特点是维里方程的函数形式有很大的适应性，便于实验数据整理，截取不同项数可满足不同精度要求。

维里系数是物性常数，随气体种类而不同，所以维里方程不能普遍地应用于所有气体。

任何气体的摩尔体积都与分子间距离有关，体积展开式可转化为分子间距展开式，同时分子的位能与分子间距有关，所以可由分子间相互吸引与排斥的理论估计维里系数的值。所以，维里方程有坚实的理论基础，我们能用统计力学方法能导出各个维里系数的计算值，并赋予维里系数明确的物理意义。例如：第二维里系数表示气体两个分子相互作用的效应，第三维里系数表示三个分子的相互作用，等等。因此，维里方程在气体行为的理论研究中常常用到。

总之，在实际应用中，精确度低，形式复杂，缺乏数据这三大缺点限制了维里方程的推广。但对工业应用而言,第二项近似也就足够了。更重要的是，维里方程具有坚实的理论基础，因此它的适应性很广，有广阔的发展前途。下述所讲的许多半经验方程如 B-W-R 方程、M-H 方程都是在它的基础上改进得到的。

C．经验状态方程

4.Beattie-Bridge man 方程式

该方程式有五个常数,各物质之实验数据由作图求出。它是最有名的一种经验状态方程式，其形式如：

$$P = \frac{RT(1-\varepsilon)}{\tilde{V}^2}(\tilde{V}+B) - \frac{A}{\tilde{V}^2}$$

亦记作

$$P = \frac{RT}{\tilde{V}} + \frac{\beta}{\tilde{V}^2} + \frac{\gamma}{\tilde{V}^3} + \frac{\delta}{\tilde{V}^4}$$

其中：

$$A = A_o(1-\frac{a}{\tilde{V}}) \qquad B = B_o(1-\frac{b}{\tilde{V}}) \qquad \varepsilon = \frac{c}{\tilde{V}T^3}$$

当密度小于临界密度 0.8 倍。B-B 方程式相当精确。

1940 年,Benedict、Webb、Rubin 提出包括 8 个经验常数,适用于较高密度的状态方程 Benidict-Webb 方程：

$$P = RT\rho + (B_oRT - A_o - \frac{C_o}{T^2})\rho^2 + (bRT-a)\rho^3 + \alpha a\rho^6 + C\rho^3(\frac{1+y\rho^2}{T^2})\exp(-\gamma\rho^2)$$

其实质为 B-B 方程之延伸;1962 年,Strobridge 将其扩展为 16 个经验常数.这类方程统称为多参数方程。 常见的此类方程还有 Cox-Kwok-Starling 方程，Martin-侯方程等等。

多参数方程本身含大量参数，其计算较为麻烦，形式不够简洁。但是，对于少数几种参数已经精确测定的常见物质，可以很精确地计算。又由于其参数实际上与所分析的气体的物性紧密相连，所以多参数方程的应用范围很窄，有些方程甚至只能描述一种物质。

多参数方程大都在维里方程的基础上进行修正,故方程理论基础是建立在了气体分子间的作用力上，但方程中加入了很多经验拟合的常数。故其理论性逊于维里方程。

在实际应用中,计算机的发展为多参数方程的大量计算提供了可能。常见物质的高精度计算结果都是由此类多参数方程给出,如最新的水蒸气性质表是由一个仅能用于水蒸气的多参数方程给出的。

5.Berthelot Equation(贝特洛方程式)

其形式为：

$$P\tilde{V} = RT[1+\frac{9PT_c}{128P_cT}(1-\frac{6T_c^2}{T^2})]$$

该方程一般不作为状态方程式使用,但在计算 1 大气压附近对理想行为产生的偏差是十分方便的。故只具有实际价值。

5.总结

我们用实际气体状态方程(一般的、经验的或理论的)来描述气体之行为。伴随着研究的不断深入，现在的状态方程已经广泛地应用在了化工生产当中,各自在一定的条件下发挥着重要作用。在讨论了各种气体状态方程的优缺点后，我们可以根据计算的简单性，拟合的精确性，方程的普适性与理论的可靠性，结合方程的实际意义来合理地选取符合条件的方程。

1 接近理想（高温低压），精确度要求不高时，使用理想气体状态方程。

2 理论研究应使用理论意义明确的方程，如维里方程。

3 一般性计算可使用精确度较好且不是很烦琐的半经验半理论方程如范德华方程，R-K 方程等。

4 一次性的或偶尔进行的高精度运算应使用普遍化程度低，精度极高的多参数方程。

另外补充一下，在工程计算等大量例行计算常用其他较为简单的方法，而不需要通过方程的计算来得到结果。例如用压缩因子法来判断气体状态等。

总的而言，对于低、中密度而言,各种状态方程是适用的;对于高密度,譬如超临界流体性质的研究,则气体的状态方程无能为力。目前，关于状态方程研究的重点仍是半经验方程。其方向主要有：

1．努力寻找形式简单、参数较少但又能适用于气液两相以至于临界区域新方程。

2．在工业应用中，通过引进参数，扩大现有方程的应用范围。

3． 研究应用范围广、精确度高的混合规则，来精确地计算混合物的 p-V-T 关系。

参考文献:

1 天津大学物理化学教研室,《物理化学》上册,北京：人民教育出版社,1979

2 傅爱华,《化学热力学》,杭州：浙江大学出版社,1991

3 吴国盛，《科学的历程》，第二版,北京：北京大学出版社，2002

4 Walter Greiner, Ludwig Neise, Horst Stöcker, "Thermodynamik und Statistische Mechanik" Verlag Harri Deutsch, 1987

5 胡英主编, 《物理化学参考》,高等教育出版社,2003.(维里方程.蔡钧,P466-P474)

6 Gordon J. Van Wylen & Richard E. Sonntag. Fundamentals of Classical Thermodynamics 3rd edition. New York : Wiley, c1985.

7 [&]I.M.克洛兹,R.M.罗森伯格,《化学热力学》鲍银堂,芮企华译,人民教育出版社,1981.